

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-7672

(P2003-7672A)

(43)公開日 平成15年1月10日(2003.1.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/304	6 2 2 P 5 F 0 4 3
21/304	6 2 2		6 4 7 Z
	6 4 7	21/306	B

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-191272(P2001-191272)

(22)出願日 平成13年6月25日(2001.6.25)

(71)出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72)発明者 中谷 隆文

新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目861番地

5 新潟東芝セラミックス株式会社内

(72)発明者 脇坂 宣範

新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目861番地

5 新潟東芝セラミックス株式会社内

(74)代理人 100074538

弁理士 田辺 徹

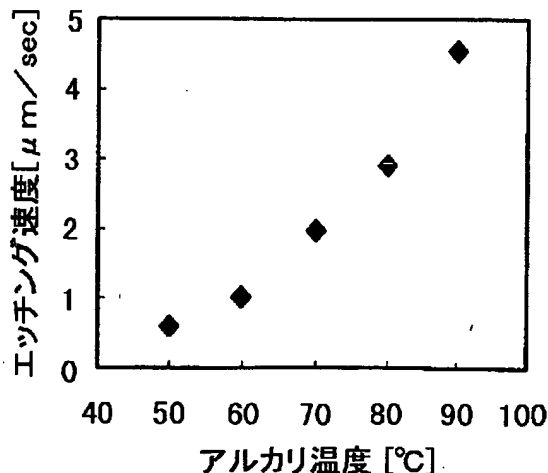
Fターム(参考) 5F043 AA02 BB02 EE23

(54)【発明の名称】 シリコン半導体ウェーハのエッチング方法

(57)【要約】

【課題】 精度の高いエッチング処理を行える、シリコン半導体ウェーハのエッチング方法を提供する。

【解決手段】 ラッピング後のシリコン半導体ウェーハを薬液によりエッチングする方法において、エッチング槽内に苛性ソーダ(NaOH)及び苛性カリ(KOH)からなるアルカリ薬液を満たし、シリコン半導体ウェーハをそのアルカリ薬液に浸漬し、シリコン半導体ウェーハの表面を30μm以下アルカリエッチングし、しかも、そのアルカリエッチングの処理前に酸薬液で酸処理する。酸薬液として硝酸、フッ酸、酢酸の混合液を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラッピング後のシリコン半導体ウェーハを薬液によりエッチングする方法において、(A) 硝酸、フッ酸、酢酸の混合液からなる酸薬液により、シリコン半導体ウェーハの表面を酸エッチングする工程と、
(B) 酸薬液によるエッチングの後で、シリコン半導体ウェーハをアルカリ薬液でアルカリエッチングする工程と、
を含むことを特徴とするシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項2】 アルカリ薬液でアルカリエッチングする前に、酸薬液により、シリコン半導体ウェーハの表面を $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ あらかじめ酸エッチングすることを特徴とする請求項1に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項3】 アルカリ薬液は、30～50重量%の水溶液で 70°C ～ 90°C に加熱して使用し、シリコン半導体ウェーハの $30\mu\text{m}$ 以下をエッチングすることを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項4】 酸薬液として使用する、硝酸、フッ酸、酢酸の混合液の組成を、 $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : (0.17 \sim 0.27) : (0.47 \sim 0.7)$ とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項5】 酸薬液の温度を 20°C ～ 40°C に保持して、攪拌機能を施し、シリコン半導体ウェーハの表面を酸エッチングすることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、ラッピング後のシリコン半導体ウェーハを薬液によりエッチングする、シリコン半導体ウェーハのエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シリコン半導体ウェーハの製造の際に、シリコン単結晶を切断して得たウェーハの割れやカケを防ぐため、そのウェーハの外周エッジ部を面取りする。そのように面取りされたウェーハをラッピングして、前工程で切り出されたウェーハの形状を平面化すると共に、その厚さも均一にする。

【0003】 形状及び厚さが均一に整ったラッピング後のウェーハ表面には加工歪みが残留している。そのため、これを取り除くために酸薬液を用いて化学的に加工歪みを除去する。この場合、酸薬液にはフッ酸、硝酸、酢酸の混合液を使用するケースが多い。

【0004】 加工歪みを除去したウェーハは、次工程であるポリッシング工程で更に高精度（高平坦度）のシリ

コン半導体ウェーハとする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、急速にウェーハ集積度が増している中、シリコン半導体ウェーハの平行度・平坦度は、ポリッシング工程のみならず、裏面に対する高い形状精度（いわゆるエッチングに対する高精度）の加工が要求されるようになってきている。

【0006】 また、平坦度に合わせて高光沢度（面粗度）を両立させることが必須条件となってきている。

10 【0007】 従来のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法においては、主に混酸水溶液（フッ酸・硝酸・酢酸の混合液）を用いるケースが殆どであったが、昨今更に高精度なウェーハの製造の要求に伴って、アルカリ薬液によるエッチングが見直されてきている。

【0008】 現在、そのようなアルカリ薬液の精製技術も発達し、高純度で安価なアルカリ薬液が安定して得られるようになってきている。

20 【0009】 しかし、高精度なシリコン半導体ウェーハを得るためにアルカリ薬液を用いた場合、以下のような問題点が生じている。

【0010】 ①前述の混酸薬液に比べ、アルカリ薬液を用いたエッチングは、エッチング速度が著しく遅く、加工生産性が落ちる。エッチング速度は、アルカリ濃度に依存し、次のような傾向を持っている。

【0011】 遅い：低濃度<高濃度：速い

30 ②アルカリ薬液を用いてシリコン半導体ウェーハをエッチングすると、アルカリエッチング特有の異方性エッチングによる四角いエッチピットがウェーハ表面に形成される。そのため、従来の酸薬液によるエッチングに比べ、表面が粗くなる傾向にある。また、このエッチピットの大きさはアルカリ濃度に依存し、次のような傾向がみられる。

【0012】 ピット大：低濃度>高濃度：ピット小

このため、エッチピットを小さく制御するためには、非常に高濃度の薬液を必要とする。

40 【0013】 ③低濃度のアルカリ薬液を使用してエッチングを行った場合、深く幅広いエッチピットがウェーハ表面及び表層に残留するため、次工程であるポリッシング工程の後にも、そのエッチピットが残留する危険性が非常に高くなる。このエッチピットは、アルカリ薬液によるエッチングの取代に依存し、次の傾向を持っている。

【0014】 ピット大：取代多>取代少：ピット小

従って、エッチピットを小さく制御するためには、アルカリエッチング代を抑える必要がある。しかし、前工程での機械的ダメージによる加工変質層を取り除くためには、 $30\mu\text{m}$ 近いエッチング代が必要とされている。

50 【0015】 上記①～③の問題点を解決するためには、一方で、高濃度、高温下でアルカリ薬液を使用する必要性が有り、他方で、エッチピットを浅く且つ小さく維持

するためには、アルカリエッチング代を抑えなければならない。

【0016】本発明は、精度の高いエッチング処理を行えるシリコン半導体ウェーハのエッチング方法を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の好ましい解決手段を例示すると、次のとおりである。

【0018】(1) ラッピング後のシリコン半導体ウェーハを薬液によりエッチングする方法において、以下の工程(A)及び(B)を含むことを特徴とするシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0019】(A) 硝酸、フッ酸、酢酸の混合液からなる酸薬液により、シリコン半導体ウェーハの表面を酸エッチングする工程と、(B) 酸薬液によるエッチングの後で、シリコン半導体ウェーハをアルカリ薬液に浸漬し、シリコン半導体ウェーハの表面をアルカリ薬液でアルカリエッチングする工程。

【0020】(2) 硝酸、フッ酸、酢酸の混合液からなる酸薬液で、シリコン半導体ウェーハの表面を酸エッチングすることにより、シリコン半導体ウェーハの表面に存在する破碎層を除去することを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0021】(3) アルカリ薬液でアルカリエッチングする前に、酸薬液により、シリコン半導体ウェーハの表面を $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ あらかじめ酸エッチングすることを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0022】(4) アルカリ薬液は、30～50重量%の水溶液のものを使用し、アルカリ薬液の温度は 70°C ～ 90°C の範囲にすることを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0023】(5) シリコン半導体ウェーハをキャリアに搭載してアルカリ薬液に浸漬することを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0024】(6) 苛性ソーダ(NaOH)および苛性カリ(KOH)からなるアルカリ薬液を使用することを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0025】(7) 酸薬液として使用する、硝酸、フッ酸、酢酸の混合液の組成を、 $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : (0.17 \sim 0.27) : (0.47 \sim 0.7)$ とすることを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0026】(8) 酸薬液の温度を 20°C ～ 40°C に保持して、攪拌機能を施し、シリコン半導体ウェーハの表面を酸エッチングすることを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0027】(9) シリコン半導体ウェーハの表面の $30\mu\text{m}$ 以下をアルカリ薬液でアルカリエッチングする

ことを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0028】(10) アルカリエッチングの前処理として実施する酸エッチングの研磨代は、片面で $2.5 \sim 7.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする前述のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法。

【0029】

【発明の実施の形態】請求項1に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法によれば、酸薬液とアルカリ薬液の両方を使用することにより、酸薬液とアルカリ薬液のいずれか一方のみを単独で使用する場合に生じる前述の問題点を解消できるだけでなく、とくに、酸エッチングの後にアルカリエッチングをすることにより、相乗効果を奏することができる。

【0030】たとえば、酸薬液のみによるエッチングでは成し得なかったエッチング後に、非常に良好な形状を得ることができる。とくに、製品の裏面の形状精度の向上を図ることができる。

【0031】また、アルカリ薬液のみによりエッチングされたウェーハに比較して、ウェーハの表面精度を大幅に向上する事ができる。具体的にいえば、前処理として酸薬液によるエッチングを付加させることで、その後のアルカリ薬液によるエッチングで形成されるウェーハ表面のエッチピットを小さく、かつ浅くすることができるのである。

【0032】特に、硝酸、フッ酸、酢酸の混合液からなる酸薬液で酸エッチングすることにより、シリコン半導体ウェーハの表面に存在する破碎層を除去することができる。このような破碎層はSiを含んでいるため、フッ酸処理によっては除去することができない。なぜなら、フッ酸処理では、Siはエッチングできないからである。

【0033】請求項2に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法は、アルカリ薬液でアルカリエッチングする前に、酸薬液により、シリコン半導体ウェーハの表面を $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ あらかじめ酸エッチングすることを数値限定したものである。酸薬液によるエッチングにおいて $5\mu\text{m}$ 未満のエッチング量では、酸エッチングの化学的特性が生かしきれず、その後のアルカリ薬液によるエッチングを行っても、前処理を加えなかったものと殆ど表面精度は変わらないことがある。また、酸エッチングの取量が $15\mu\text{m}$ を越えると、ウェーハの形状を損ない始め、アルカリ薬液を用いて形状精度を高める効果が半減してしまうことがある。

【0034】請求項3に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法は、エッチング速度の改善と白色のムラ発生抑制に優れた数値範囲を限定したものである。

【0035】たとえば、アルカリ薬液は、30～50重量%の水溶液のものを使用しているが、30重量%未満の場合には、エッチング速度が低くなり、実面的な面で

優位性がなくなりやすくなる。また、ウェーハ面内で形成されるエッチピットが不規則になり、目視による外観検査で白色のムラを発生させてしまい、そのため、外観不良が多発して、エッチングでの工程歩留りを低下させる要因になってしまう。

【0036】また、アルカリ薬液の加熱温度を70℃～90℃の範囲とするのは、70℃を下回ると、エッチング速度が低下するだけでなく、ウェーハ面内のエッチング力が不安定になり、ムラを発生させてしまう可能性が出てくる。

【0037】アルカリエッチング方法は、苛性ソーダ(NaOH)および苛性カリ(KOH)からなるアルカリ薬液を使用する。

【0038】請求項4に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法は、酸薬液として使用する、硝酸、フッ酸、酢酸の混合液の組成を $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : (0.17 \sim 0.27) : (0.47 \sim 0.7)$ にすることを限定したものである。その理由は、HF濃度が0.17以下では化学反応が遅く、エッチングされ難い。一方、HF濃度が0.27以上ではエッチングレートが高く、取代と形状制御が困難になる。

【0039】請求項5に記載のシリコン半導体ウェーハのエッチング方法は、酸薬液の温度を20～40℃に保持して、攪拌機能を施し、シリコン半導体ウェーハの表面を酸エッチングすることを限定したものである。20℃未満であると、薬液温度の制御が困難であり、40℃をこえると、エッチングレートが大きくなり、取代の制御が困難となる。攪拌機能を施すと、エッチングの反応熱が均一となり、ウェーハ面内の取代が均一となる。

【0040】一方、シリコン半導体ウェーハの表面の30μm以下をアルカリ薬液でエッチングすることが好ましい。30μmを超えてアルカリエッチングすると、エッチピットが大きくなり、事前の酸エッチングの効果がなくなることがある。

【0041】なお、ラップ後のウェーハ表面をアルカリエッチングする前に、界面活性剤若しくはワックス等でコーティングし(コーティングの前処理としてウェーハ表面の金属不純物を除去するため酸化膜を除去した疎水面にすることを意図している)、方位性エッチングを抑制するフッ酸処理方法に比較して、本発明の方法は、アルカリエッチング特有の方位性エッチングを抑制する点ではほぼ同じであるが、混酸であらかじめエッチングし、破砕層を除去するという点で全く異なる。フッ酸ではSiはエッチングできないからである。

【0042】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。

【0043】CZ法で育成されたシリコン単結晶インゴットを切断、面取、ラッピングを行ったシリコン半導体ウェーハについて、NaOH溶液を用いた時のアルカリ

の濃度及び温度に対するエッチング速度について測定した。また、アルカリのエッチング取代に対するピットサイズについても測定した。これらの測定結果を以下にまとめて示す。

【0044】図1において、使用したアルカリ薬液の濃度を25重量%とし、50～90℃と高温で処理すると、処理速度いわゆるエッチング速度が上がる。少なくとも70～90℃のアルカリ薬液の温度範囲においては、生産性向上に顕著な効果がある。

【0045】図2は、アルカリ薬液の温度を70℃とし、薬液の濃度を変化させた時のエッチング速度を計測した結果を示すものである。濃度30%付近以下から、エッチングレートが低下し始めるため、30～50重量%水溶液のアルカリ薬液の濃度範囲において、生産性向上に顕著な効果がある。

【0046】図3は、上述の条件下でエッチングを行った時の、ウェーハエッチング代とウェーハ表面に形成されるピットのサイズ(幅)をグラフに表したものである。エッチング取代を増やしていくことで、そのピットサイズは正比例的に大きくなっていくことが伺える。従って、ピットを抑制するためには、アルカリエッチング取代を抑える必要があることを示唆している。

【0047】図4、図5、図6は、それぞれ、酸エッチングのみ、アルカリエッチングのみ、アルカリエッチング前に酸エッチングを加えたものについて、ウェーハ表面の光学顕微鏡の観察結果を示すものである。

【0048】図4、図5、図6を総合的に対比して観察すれば明らかなように、酸エッチングのみのエッチピットに比べ、アルカリエッチングのみのエッチピットはそのピットサイズが大きく、深さもある。しかし、アルカリエッチング前に酸エッチングを加えたウェーハに関しては、酸を加えることで、トータル取代量に対しアルカリ取代量を減らす事が可能となるため、必然的にピットサイズは小さくできる。また、アルカリエッチング前に酸薬液で処理するので、ウェーハ表面の加工変質層はその酸の拡散反応性を受け、改善されるため、その後にアルカリエッチングを加えても、深さを浅く保つことが可能となる。

【0049】図7、図8、図9は、それぞれ、図4、5、6の処理態様に対応するウェーハ表面プロファイルを示す。これらのプロファイルは接触式表面粗さ測定装置により測定したものである。

【0050】図7は、ラッピング後にアルカリ薬液のみでエッチングしたウェーハの表面を計測したものである。

【0051】図8は、ラッピング後に酸薬液であらかじめ15μm以下処理したものをアルカリ薬液でエッチングしたウェーハの表面を計測したものである。

【0052】図9は、ラッピング後にアルカリ薬液のみでエッチングし、図8のウェーハのアルカリエッチング

取代を揃えたものである。

【0053】図7～9の何れの場合も、ラッピング後に酸薬液であらかじめ15 μ m以下処理したものをアルカリ薬液でエッチングしたウェーハの方が、ピットの深さ（プロファイルの振幅深さ）と、幅（プロファイルの振幅間隔）が改善されている。

【0054】変形例

①アルカリエッチングの際のピット抑制として、グライダーによる片面研磨を行う。

【0055】②ラッピング後の加工変質層を抑制することで、アルカリ薬液によるピット深さを軽減する。ラッピング後の加工変質層を抑制することで、ラッピング自体の砥粒番手を上げることができ、砥粒を細かくすることができる。

【0056】

【発明の効果】本発明の方法によれば、ラッピング後のシリコン半導体ウェーハをエッチングする場合に、高精度なエッチングを行うことができる。アルカリ薬液のみを用いてエッチングを行うと、平坦度は改善されるが、ウェーハ表面の悪化が懸念されていたが、アルカリ薬液を用いてエッチングを行うに際して、まず前処理として、硝酸、フッ酸、酢酸の混合液からなる酸薬液を用いて、ウェーハ表面をたとえば5 μ m～15 μ mあらかじめエッチングすることで、酸エッチングの拡散律速反応により、ウェーハ表面の粗度を改善できる。そして、後段に処理するアルカリエッチングのピットの大きさ及び深さを抑制することが可能となる。

【0057】また、本発明の方法によれば、従来の酸エ

ッチングに比べて取代が少なくできるため、形状の精度を損なうことなく、アルカリ薬液の特性を生かすことができ、高平坦度なエッチングウェーハを得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】シリコン半導体ウェーハについて測定した、NaOH溶液を用いた時のアルカリ温度とエッチング速度との関係を示す。

【図2】シリコン半導体ウェーハについて測定した、NaOH溶液を用いた時のアルカリ濃度とエッチング速度との関係を示す。

【図3】シリコン半導体ウェーハについて測定した、NaOH溶液を用いた時のアルカリエッチング取代とエッチング・サイズとの関係を示す。

【図4】酸エッチングのみのウェーハ表面の光学顕微鏡観察結果を示す。

【図5】アルカリエッチングのみのウェーハ表面の光学顕微鏡観察結果を示している。

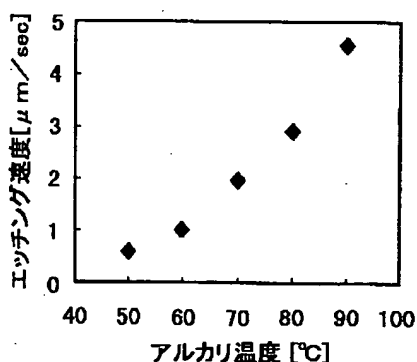
【図6】アルカリエッチング前に酸エッチングを加えたもののウェーハ表面の光学顕微鏡観察結果を示す。

【図7】ラッピング後にアルカリ薬液のみでエッチングしたウェーハ表面のプロファイルを示す。

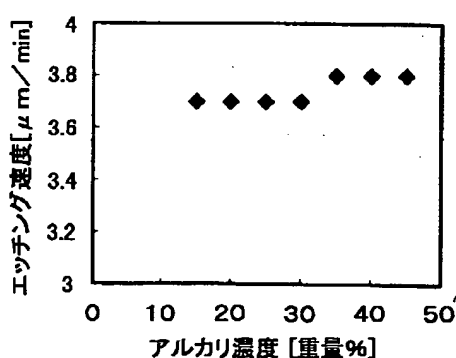
【図8】ラッピング後に酸薬液であらかじめ15 μ m以下処理したものをアルカリ薬液でエッチングしたウェーハ表面のプロファイルを示す。

【図9】ラッピング後にアルカリ薬液のみでエッチングし、図8のウェーハのアルカリエッチング代を揃えたウェーハ表面のプロファイルを示す。

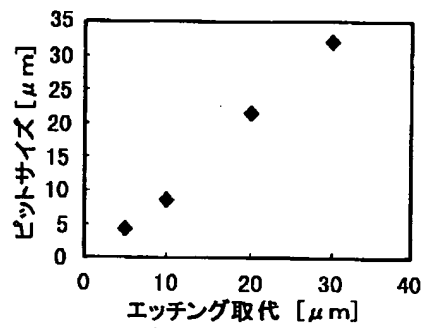
【図1】



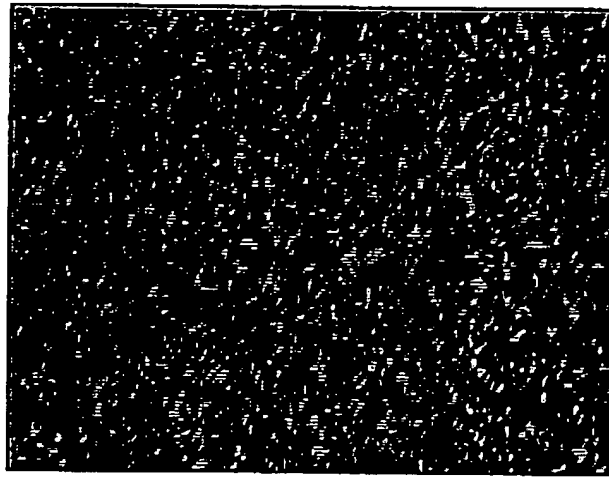
【図2】



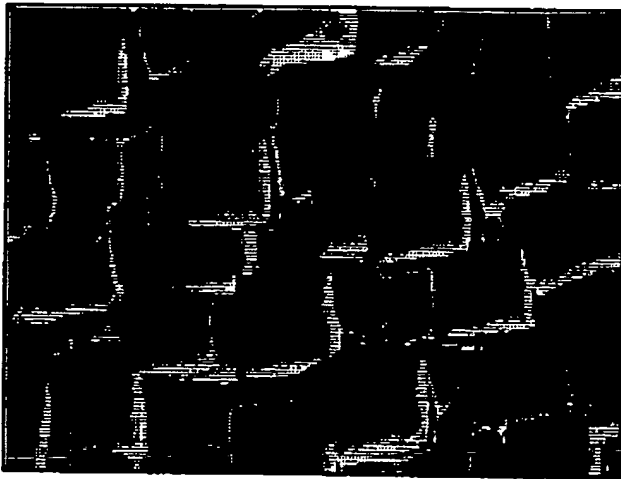
【図3】



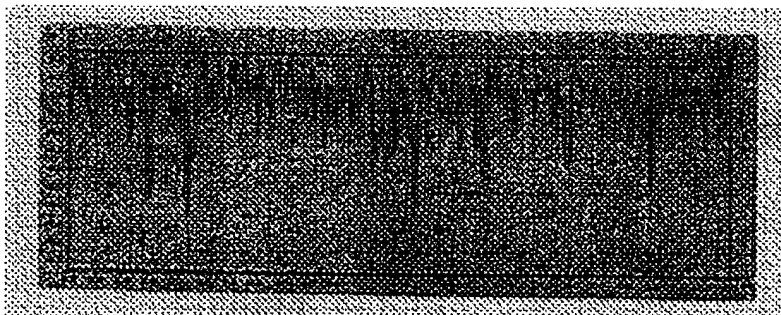
【図4】



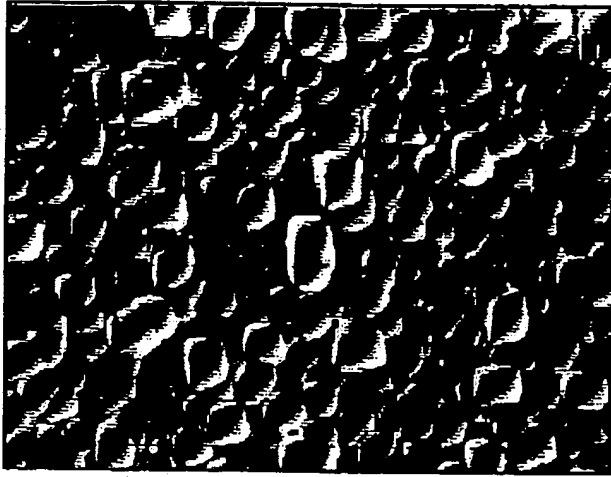
【図5】



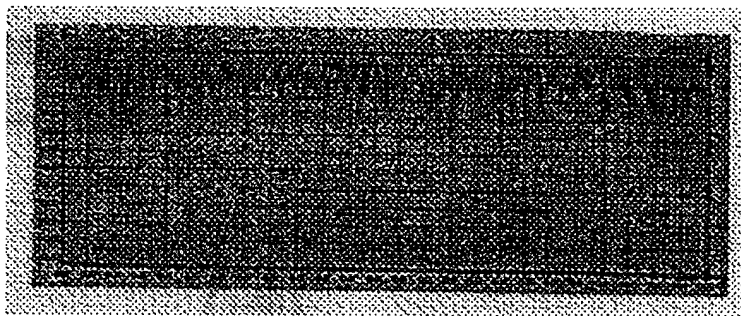
【図7】



【図6】



【図8】



【図9】

